

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10036171
PUBLICATION DATE : 10-02-98

APPLICATION DATE : 19-07-96
APPLICATION NUMBER : 08190945

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : MIURA KAORU;

INT.CL. : C04B 35/495 G11C 11/22 H01B 3/12 H01L 27/10 H01L 27/108 H01L 21/8242 H01L 21/8247 H01L 29/788 H01L 29/792

TITLE : FERROELECTRIC MATERIAL AND FERROELECTRIC MEMORY BY USING THE SAME MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ferroelectric material by substituting a part or whole of each of the Ta site of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ or Nb site of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ with vanadium (V), and a ferroelectric memory using the same material, having a large residual polarization, strong in fatigue phenomenon and having a long life.

SOLUTION: This ferroelectric material is obtained by substituting a part or whole of each of the Ta site of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ or Nb site of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ with vanadium (V). A ferroelectric memory of which dielectric membrane of a capacitor part is constituted by the above ferroelectric material, has a similar fatigue (a decrease in a residual polarization value due to the repeated reversions of an outside electric field) resistance effect to those of the conventional $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, and also obtains a more excellent residual polarization.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36171

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/495			C 0 4 B 35/00	J
G 1 1 C 11/22			G 1 1 C 11/22	
H 0 1 B 3/12	3 1 2		H 0 1 B 3/12	3 1 2
H 0 1 L 27/10	4 5 1		H 0 1 L 27/10	4 5 1
27/108				6 5 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-190945

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月19日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 三浦 薫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54) 【発明の名称】 強誘電体材料およびこれを用いた強誘電体メモリ

(57) 【要約】

【課題】 SBTおよびSBNと同様の効果をもって、疲労を抑制することができ、SBTおよびSBNより、優れた残留分極(P_r)を有する強誘電体材料、およびこの強誘電体材料を用いた強誘電体メモリを得る。

【解決手段】 SrBi₂Ta₂O₉のTa、またはSrBi₂Nb₂O₉のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換した強誘電体材料を作製し、さらに強誘電体メモリのキャパシタ部分の誘電体膜に、この強誘電体材料を使用した強誘電体メモリを作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体材料である $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ において、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTaのサイト、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのサイトの各一部、または全部を、バナジウム(V)に置換したことを特徴とする強誘電体材料。

【請求項2】 キャパシタ部の誘電体膜が、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ において、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTaのサイト、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのサイトの各一部、または全部を、バナジウム(V)に置換した強誘電体材料によって構成されたことを特徴とする強誘電体メモリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体材料およびこれを用いた強誘電体メモリに係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、FeRAMもしくはFRAM(Ferroelectric Random Access Memory)と称される強誘電

体不揮発性メモリの研究開発が盛んである。この強誘電体不揮発性メモリは、そのキャパシタ部を構成する誘電体が強誘電体膜に置き換えられた構造を有するものである。

【0003】この強誘電体不揮発性メモリは、キャパシタ内部の強誘電体膜に反転可能な外部電場を与え、これにより自発分極(Ps)を誘起させ、外部電場をゼロとしたときの残留分極(Pr)の向きを“0”および“1”の情報に対応させてメモリするものである。

【0004】強誘電体メモリの強誘電体材料の1つとして、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、およびチタン(Ti)の酸化物、いわゆるPZTがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PZTを強誘電体材料として用いた強誘電体メモリでは、外部電場の反転を繰り返すことにより、次第に残留分極(Pr)値の低下を招く、いわゆる疲労現象が見られ、メモリの寿命が短いという問題がある。

【0006】このため、疲労に強い材料として、最近 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、いわゆるSBT材料の検討が考えられている。このSBTの単位格子を図1に示す。

【0007】図1に示すように、タンタル(Ta)、ストロンチウム(Sr)、ビスマス(Bi)および酸素(O)からなるペロブスカイト構造を、BiおよびOからなる層状構造が挟み込まれる構造を有している。これは、疲労に対して強い構造であると考えられている。このSBTは、PZTに代わる強誘電体材料として薄膜の作製、およびFeRAMへの検討が実行されつつある。

【0008】上述したように、このSBTは、PZTに較べて構造上、疲労に強いという利点を有する。例え

ば、PZTは 10^7 回程度の書き換えで、分極劣化を引き起こすが、SBTは 10^{10} 回の書き換えを行っても、全体の1~2%程度しか分極劣化を起こさない、しかしながら、このSBTには、疲労に強い反面、残留分極(Pr)が小さいという欠点がある。

【0009】そこで、SBTよりも抗電界Ecが大となるが、SBTよりも大きな残留分極(Pr)を持ち、かつ同程度の疲労に強い材料として、SBTのTaサイトの全部をニオブ(Nb)に置換した $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、いわゆるSBN材料や、SBTのTaサイトの一部をニオブ(Nb)に置換した材料の検討も考えられている。

【0010】しかしながら、FeRAMへの応用を考えると、SBNよりもさらに大きな残留分極(Pr)を持ち、かつ疲労に強い材料の開発が望まれている。

【0011】本発明は、このような要望に応えるべく、大きな残留分極(Pr)を持ち、かつSBT、SBNと同程度に疲労に強く、特性の安定した強誘電体材料および強誘電体メモリを提供するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による強誘電体材料は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換するものである。

【0013】また、本発明による強誘電体メモリは、そのキャパシタ部分の誘電体膜が、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部をバナジウム(V)に置換した強誘電体材料によって構成された強誘電体メモリとするものである。

【0014】上述の本発明構成によれば、SBTやSBNよりも大きな残留分極(Pr)を持ち、かつ同程度に疲労の抑制を図ることができ、特性の安定した強誘電体材料を得ることができ、さらにこのような特徴を有する材料を使用した強誘電体メモリを得ることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明による強誘電体材料は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換する、すなわち、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_9$ 、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 2$)の構造とするものである。

【0016】このように $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換して得られた強誘電体材料は、SBT、SBNが有する疲労に対する強さを維持しつつ、更に、SBTやSBNよりも大きな残留分極(Pr)を持つことができるようになる。

【0017】次に本発明によるバナジウム置換の強誘電体材料がより大きい残留分極(P_r)を示すことについて説明する。

【0018】いま、SBT、SBN、およびSBTのTa、SBNのNbのそれぞれのサイトの全部を、バナジウム(V)に置換した材料のモデル、すなわちSrBi₂V₂O₉のそれぞれの材料における分子構造のTaと

O、NbとO、VとOとの間の結合次数を見ると、(表1)の通りとなる。(表1)中、E_σは、σ結合の結合次数を示しており、E_πはπ結合の結合次数を示しているものとする。

【0019】

【表1】

原子	B ₂	E	計
V	0.1929	0.0552	0.2481
Nb	0.2882	0.1055	0.1827
Ta	0.3075	0.1312	0.1763

【0020】酸素Oとの間の結合の強さは、σ結合の結合次数E_σとπ結合の結合次数E_πの合計値の絶対値が大きいほど、大きいものになるということがわかっており、(表1)によればVとOとの間の結合は、TaとO、NbとOとの結合より大となっている。

【0021】また、酸素Oとの間の結合の強さは、このOと結合する原子のそれぞれのイオンのシフトの大きさと相関関係があることがわかっており、また、このイオンのシフトの大きさは、残留分極(P_r)の大きさと相関関係があることが知られている。

【0022】よって、結合次数の大きさと、残留分極(P_r)の大きさは、相関関係を有する。

【0023】(表1)によれば、結合次数の大きさは、TaよりもNb、NbよりもVの方が大きいので、SBT、およびSBNよりもSBTのTa、SBNのNbのそれぞれのサイトを、バナジウム(V)に置換した材料の方がより大きな残留分極(P_r)を有することが理解できる。

【0024】また、SBTおよびSBNと、SBTのTa、SBNのNbのそれぞれのサイトを、バナジウム(V)に置換した材料すなわち、SrBi₂Ta_{2-x}V_xO₉、またはSrBi₂Nb_{2-x}V_xO₉ (0 ≤ x ≤ 2)とでは、構造に本質的な変化はなく、同程度の疲労の抑制効果が得られる。

【0025】続いて、本発明による強誘電体材料と、強誘電体メモリの実施例について説明する。この実施例は、強誘電体メモリとして、図2に断面図を示すスタック型構造の不揮発性メモリを形成する場合の例である。

【0026】この例においては、半導体基板1の局部酸化いわゆるLOCOSによって形成した素子分離絶縁層2によって分離された領域に、ソース領域5とドレイン領域6が形成され、ゲート絶縁膜3を介してゲート電極4が設けられたMISトランジスタ(絶縁ゲート型電界効果トランジスタ)が形成され、これの上に、層間絶縁層7を介して、下部電極8が形成され、これの上に強誘電体層9を挟んで、上部電極10が形成されて成る。そして、図示の例ではコンタクトホール12を通じて、ド

レイン領域6と、上部電極10とに配線13が接続された構造を有する。

【0027】この構造において、下部電極8と上部電極10との間に電位差により電界をかけることにより、強誘電体層9に自発分極(P_s)を発生させ、前述したように、電界を除いた後の残留分極(P_r)の向きによって“0”“1”の情報をメモリする。

【0028】この図2に示すスタック型構造の不揮発性メモリの製法の工程図を図3A～図3Fに示す。図3Aに示すように、シリコンからなる半導体基板1上の素子形成部内にLOCOS(局部的熱酸化)により、SiO₂からなる素子分離絶縁層2を形成する。

【0029】次に、図3Bに示すように、素子形成部の半導体基板1表面を熱酸化して、SiO₂によるゲート絶縁膜3を形成する。このゲート絶縁膜3上に、多結晶シリコンを形成し、この多結晶シリコンをパターンエッチングして、ゲート電極4を形成する。さらに、ゲート電極4をマスクとして、半導体基板1に不純物のイオン注入によりソース領域5およびドレイン領域6を形成する。この場合、図示しないが、必要に応じて両領域5および6において、そのゲート側に低濃度領域を形成する、いわゆるLDD(Lightly Doped Drain)を構成することもできる。

【0030】図3Cに示すように、表面を覆って全面的にSiO₂等の層間絶縁層7を形成する。この層間絶縁層7に全面的に白金等からなる金属層を形成し、これをパターンエッチングして下部電極8を形成する。

【0031】図3Dに示すように、同様に下部電極8に、SrBi₂Ta_{2-x}O₉のTa、またはSrBi₂Nb_{2-x}O₉のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換した強誘電体層と、これの上に白金等の金属層を順次全面的に積層形成し、これらをパターンエッチングしてキャパシタ部を構成する上部電極10と、強誘電体層9を形成する。

【0032】図3Eに示すように、全面的に覆ってSiO₂からなる層間絶縁層11を形成する。

【0033】図3Fに示すように、ドレイン領域6上の

層間絶縁層7と、上部電極10上の層間絶縁層11にそれぞれコンタクトホール12を穿設する。これに蒸着などにより、例えばAl金属層を被着形成し、エッチングにより必要な部分のみを残して配線13を形成する。

【0034】このようにして、図2に示した強誘電体メモリを形成することができる。

【0035】また、次に本発明の強誘電体材料の製造方法の例を説明する。以下に示す強誘電体材料の製造においては、MOD法(Metal Organic Decomposition Method)を用いた。このMOD法とは、金属の有機化合物を混合した溶液を熱的に酸化分解し、無機薄膜を形成する方法である。

【0036】以下に、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトを、バナジウム(V)に置換した強誘電体薄膜を得る手順を示す。

【0037】まず、ストロンチウム(Sr)、ビスマス(Bi)およびバナジウム(V)の2-エチルヘキサン酸の金属塩を合成し、この2-メトキシエタノール溶液を作製する。この場合、ストロンチウム(Sr)、ビスマス(Bi)およびバナジウム(V)の割合は、理論上、 $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{V}=1:2:2$ となるが、Biの揮発性を考慮して、Biを多めに、例えば $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{V}=1:0:2, 2:2:0$ とすることが望ましい。

【0038】この2-メトキシエタノール溶液をスピコート法により上述した下部電極8上に、例えば2000rpmで20secで塗布し、その後、例えば250℃、5minの条件の下で乾燥させる。更に、このスピコート法による塗布、乾燥の工程を数回繰り返す。

【0039】次に、酸素雰囲気下において、例えば800℃、60minという条件で、アニールを行う。また、上述したように上部電極10を形成した後、酸素雰囲気下において、例えば800℃、60minという条件で、再びアニールを行う。

【0040】このようにして、目的とする本発明の強誘電体材料を作製することができる。

【0041】上述した方法により作製した SrBi_2T

$a_2\text{O}_3$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換したことを特徴とする強誘電体材料、およびキャパシタ部分の誘電体膜が、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換した強誘電体材料によって構成されたことを特徴とする強誘電体メモリは、SBTおよびSBNと同様の効果をもって疲労を抑制することができ、さらにこれらより大きな残留分極(Pr)を有する。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換して強誘電体材料を作製し、さらにキャパシタ部分の誘電体膜が、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のTa、または $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ のNbのそれぞれのサイトの一部、または全部を、バナジウム(V)に置換した強誘電体材料によって構成された強誘電体メモリを得ることにより、SBTおよびSBNと同様の効果をもって疲労を抑制し、さらに、SBTおよびSBNより、優れた残留分極(Pr)を有する強誘電体材料および強誘電体メモリを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)の単位結晶構造図を示す。

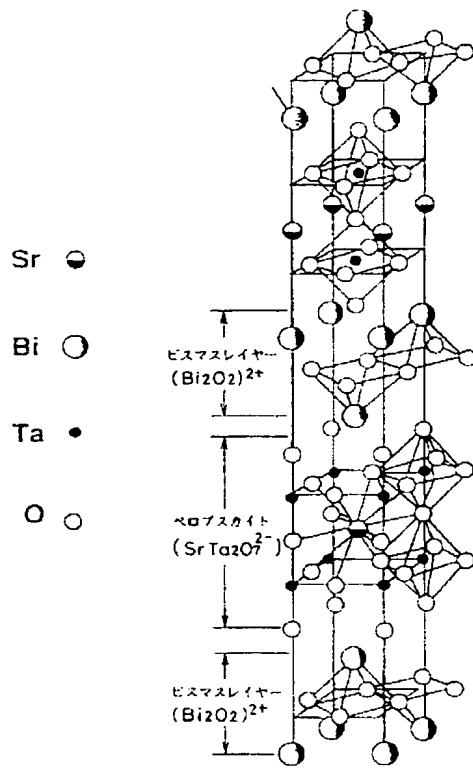
【図2】スタック型構造の不揮発性メモリの断面図を示す。

【図3】A~Fは、図2に示した不揮発性メモリの製造工程図を示す。

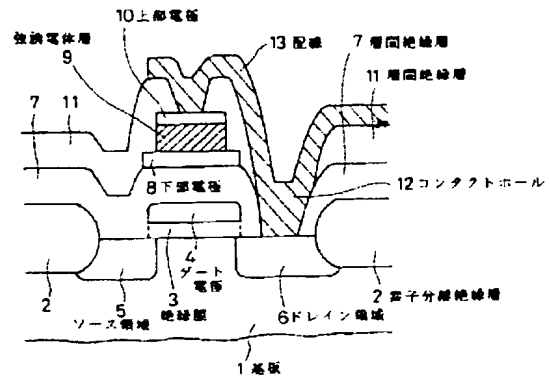
【符号の説明】

1 半導体基板、2 素子分離絶縁層、3 ゲート絶縁膜、4 ゲート電極、5 ソース領域、6 ドレイン領域、7、11 層間絶縁層、8 下部電極、9 強誘電体膜、10 上部電極、12 コンタクトホール、13 配線

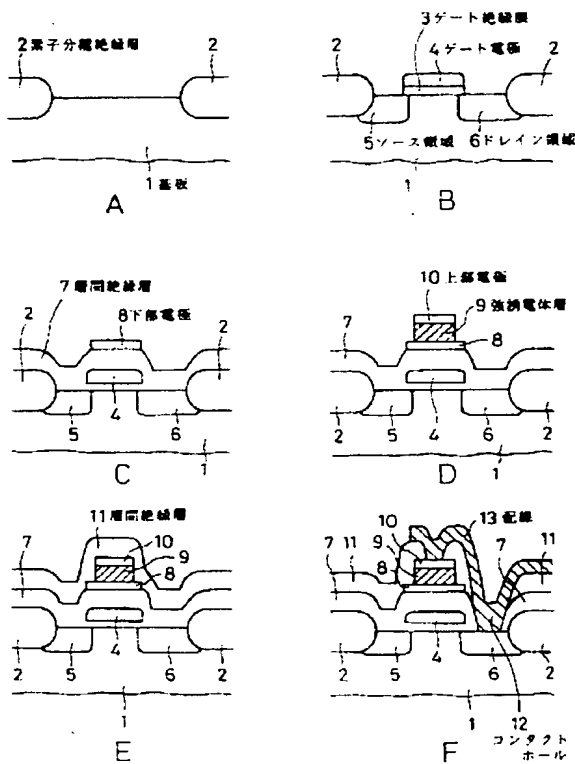
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

新

(51) Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示

H01L 21/8242

H01L 29/78

371

21/8247

29/788

29/792